



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013151232/02, 18.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.11.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.11.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2015 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2201991 C2, 10.04.2003. RU 2130500 C1, 20.05.1999. CN 102345023 A, 08.02.2012. CN 102899522 A, 30.01.2013. EP 2471968 A1, 04.07.2012

Адрес для переписки:

620016, г.Екатеринбург, Амундсена, 101, ИМЕТ
УрО РАН, Нач. отдела патентной и
изобретательской работы Л.А. Сандлер

(72) Автор(ы):

Красиков Сергей Анатольевич (RU),
Агафонов Сергей Николаевич (RU),
Пономаренко Артём Александрович (RU),
Тимофеев Александр Иванович (RU),
Надольский Александр Львович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии
наук (ИМЕТ УрО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА С СОДЕРЖАНИЕМ ЦИРКОНИЯ БОЛЕЕ 30% ИЗ ОКСИДНОГО ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано при переработке цирконийсодержащих оксидных материалов для получения алюминий-циркониевого сплава. Способ включает подготовку шихты путем дозирования и последующего смешивания оксидного цирконийсодержащего материала: диоксида циркония, смеси диоксида циркония с оксидами тугоплавких металлов, цирконийсодержащего шлака от производства ферросиликоциркония или ферроалюминоциркония, с алюминием и флюсующей добавкой, в качестве которой используют смесь щелочноземельных металлов и их фторидов, или смесь оксидов щелочноземельных металлов и их фторидов, или смесь щелочноземельных металлов, их оксидов

и фторидов, при поддержании в шихте соотношения диоксида циркония, алюминия, щелочноземельного металла и/или оксида щелочноземельного металла, фторида щелочноземельного металла по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), проведение восстановительной плавки шихты в воздушной или нейтральной атмосфере при температурах 1450-1750°C в печах сопротивления, индукционных или дуговых электропечах и отделение алюминий-циркониевого сплава от шлака. Техническим результатом изобретения является повышение качества алюминий-циркониевого сплава, полученного при переработке оксидных материалов. 3 н.п. ф-лы, 4 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 560 391** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C22C 1/06 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2013151232/02**, 18.11.2013

(24) Effective date for property rights:
18.11.2013

Priority:

(22) Date of filing: **18.11.2013**

(43) Application published: **27.05.2015** Bull. № 15

(45) Date of publication: **20.08.2015** Bull. № 23

Mail address:

**620016, g.Ekaterinburg, Amundsena, 101, IMET
UrO RAN, Nach. otdela patentnoj i izobretatel'skoj
raboty L.A. Sandler**

(72) Inventor(s):

**Krasikov Sergej Anatol'evich (RU),
Agafonov Sergej Nikolaevich (RU),
Ponomarenko Artem Aleksandrovich (RU),
Timofeev Aleksandr Ivanovich (RU),
Nadol'skij Aleksandr L'vovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii
Ural'skogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk
(IMET UrO RAN) (RU)**

(54) PRODUCTION OF ALUMINIUM ALLOY WITH CONTENT OF ZIRCONIUM OVER 30% FROM ZIRCONIUM-BEARING OXIDE MATERIAL (VERSIONS)

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy. Proposed process comprises charge preparation at batching and mixing of zirconium-bearing oxide material. The latter includes zirconium dioxide, mix of the latter with refractory metal oxides, zirconium-bearing slag from production of zirconium ferrosilicon or zirconium ferroaluminium, with aluminium and fluxing additive. The latter can be the mix of alkali-earth metals and their fluorides, or mix of alkali-earth metal oxides and their fluorides, or mix of alkali-earth

metals, their oxides and fluorides. Here, the ratio between zirconium dioxide, aluminium and alkali-earth metal and/or alkali-earth metal oxide, alkali-earth metal fluoride makes 1:(0.4-1.4):(0.18-0.6):(0.07-0.2) by weight. Then, said charge is subjected to reducing melting in air or neutral atmosphere at 1450-1750°C in resistance, induction or arc furnaces. Now, aluminium-zirconium alloy is separated from slag.

EFFECT: higher quality of produced alloy.

3 cl, 4 ex, 1 tbl

RU 2 560 391 C 2

RU 2 560 391 C 2

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано при переработке оксидного цирконийсодержащего сырья на алюминий-циркониевый сплав.

Известен способ получения алюминий-циркониевого сплава, при котором производят смешивание порошков алюминия и циркония с последующим прессованием, спеканием и сплавлением (Напалков В.И., Бондарев Б.И., Тарарышкин В.И., Чухров М.В. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1983, с.34-36).

Недостатками известного способа являются высокая себестоимость получаемых сплавов, вследствие использования чистых металлов, большие безвозвратные потери металла (алюминия до 10% и легирующих компонентов до 25%), высокие энергетические затраты.

Известен способ получения ферроалюминоциркония, в котором в качестве исходных материалов используются: технический диоксид циркония, цирконовый концентрат, оксиды железа в виде железорудных окатышей и окалины, алюминиевый порошок, известь и натриевая селитра. Плавку ведут в дуговой электропечи в три стадии, вначале проплавляют запальную часть шихты, состоящую из цирконового концентрата, алюминиевого порошка, железной окалины, селитры и извести. На следующей стадии загружают и расплавляют рудовосстановительную часть шихты, состоящую из диоксида циркония, железной окалины и окатышей, алюминиевого порошка и извести. В заключительной стадии на расплав подают руднотермитную смесь, состоящую из окалины, алюминиевого порошка и извести, и расплав выдерживают с последующим отделением лигатуры от шлака (Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов. Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005, с.326-328).

Недостатками данного способа являются многостадийность, недостаточно высокое качество получаемого сплава, высокий расход алюминия и проблемы разделения металлической и шлаковой фаз.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков является способ получения циркониевой лигатуры в электродуговой печи, включающий загрузку шихты, содержащей 55% циркониевого концентрата, 3% алюминиевой стружки, 2% железной окалины, 2% криолита, 20% известняка, 3% формовочной глины и шлак от плавки алюминия в количестве 5-25% от массы шихты, восстановительную плавку при температуре 1160-1190°C, выдержку расплава и отделение сплава от шлака (патент РФ №2201991, МПК C22C 33/04, C22C 35/00, опубл. 10.04.2003).

Недостатками способа являются:

- недостаточно высокое качество получаемого сплава, обусловленное невысоким содержанием в сплаве циркония (менее 40%) и повышенным содержанием кислорода (более 1,5%), азота (более 1%);

- невысокое извлечение циркония из оксидов в алюминий-циркониевый сплав;

- проблемы разделения металлической и шлаковой фаз.

Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение качества алюминий-циркониевого сплава и извлечения циркония в сплав, улучшение процесса разделения сплава и шлака.

Указанный результат достигается тем, что

- в первом варианте способа получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала, включающем подготовку шихты путем дозирования и смешивания содержащего диоксид циркония оксидного материала, алюминия и флюсующей добавки, восстановительную плавку шихты и

отделение сплава от шлака, согласно изобретению в качестве флюсующей добавки используют смесь щелочноземельных металлов и их фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):

5 (0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C;

- во втором варианте способа получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала, включающем подготовку шихты путем дозирования и смешивания содержащего диоксид циркония оксидного материала, алюминия и флюсующей добавки, восстановительную плавку

10 шихты и отделение сплава от шлака, согласно изобретению в качестве флюсующей добавки используют смесь оксидов щелочноземельных металлов и их фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут

15 при температуре 1450-1750°C;

- в третьем варианте способа получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала, включающем подготовку шихты путем дозирования и смешивания содержащего диоксид циркония оксидного материала, алюминия и флюсующей добавки, восстановительную плавку

20 шихты и отделение сплава от шлака, согласно изобретению в качестве флюсующей добавки используют смесь щелочноземельных металлов, их оксидов и фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, суммарно щелочноземельного металла, оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):

25 (0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C.

Использование в качестве флюсующей добавки смеси щелочноземельных металлов и их фторидов, или смеси оксидов щелочноземельных металлов и их фторидов, или смеси щелочноземельных металлов, их оксидов и фторидов позволяет селективно перевести в цирконий-алюминиевый сплав цирконий или цирконий вместе с другими

30 редкими металлами и ограничить переход в него кислорода и азота. При этом поддержание заявляемого соотношения между диоксидом циркония, алюминием, щелочноземельным металлом и/или оксидом щелочноземельного металла и фторидом щелочноземельного металла обеспечивает, с одной стороны, максимальную степень извлечения циркония в алюминий-циркониевый сплав при восстановлении диоксида

35 циркония из исходного материала и образование легкоплавкой подвижной шлаковой системы, и, с другой стороны, форсирование режима процесса восстановительной плавки, уменьшение общей массы образующегося шлака и экономии шихтовых материалов и энергоресурсов. Проведение загрузки шихты и восстановительной плавки при 1450-1750°C позволяет получить в сплавах интерметаллиды Zr_xAl_y ,

40 характеризующиеся сильными внутренними химическими связями, что обеспечивает высокое содержание циркония в сплаве. Получаемый вторичный оксидный полупродукт - алюмокальциевый шлак - может быть использован для последующего производства высококачественного цемента.

Поддержание соотношения циркония, алюминия, щелочноземельного металла и/или

45 оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного в шихте ниже заявляемых пределов не позволяет достичь высокого извлечения циркония в алюминий-циркониевый сплав. Поддержание соотношения указанных компонентов в шихте выше заявляемых пределов не способствует увеличению степени извлечения циркония в

алюминий-циркониевый сплав и приводит к уменьшению содержания в сплаве циркония до 30% и излишнему переходу в этот сплав кислорода и азота.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом: готовят шихту путем дозирования и последующего смешивания оксидного цирконийсодержащего материала с алюминием и флюсующей добавкой, ведут загрузку и восстановительную плавку шихты в воздушной или нейтральной атмосфере при температурах 1450-1750°C в печах сопротивления, индукционных или дуговых электропечах, после чего отделяют алюминий-циркониевый сплав от шлака.

При этом:

- по первому варианту в качестве флюсующей добавки используют смесь щелочноземельных металлов и их фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C;

- по второму варианту в качестве флюсующей добавки используют смесь оксидов щелочноземельных металлов и их фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C;

- по третьему варианту в качестве флюсующей добавки используют смесь щелочноземельных металлов, их оксидов и фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, суммарно щелочноземельного металла, оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C.

В качестве оксидного цирконийсодержащего материала могут быть использованы диоксид циркония, смесь диоксида циркония с оксидами тугоплавких металлов, цирконийсодержащие шлаки от производства ферросиликоциркония или ферроалюминоциркония.

Заявленный способ испытан в лабораторных условиях.

Пример 1 (первый вариант осуществления способа). Шихту массой 150 г, состоящую из диоксидов циркония и титана, порошка алюминия (крупность менее 0,1 мм), гранул кальция крупностью 0,1-0,2 мм и фторидов кальция (CaF_2) и магния (MgF_2), смешивали в соотношении мас. %: ($\text{ZrO}_2 + 5\% \text{TiO}_2$):Al:Ca:($\text{CaF}_2 + 10\% \text{MgF}_2$) как 1:0,65:0,4:0,15 и постепенно загружали в корундовый тигель, установленный в лабораторной печи сопротивления, и расплавляли при температурах 1500-1600°C. После проплавления шихты расплав выдерживали 10-20 минут при температурах 1600-1650°C и затем вместе с тиглем извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Общая продолжительность процесса составляла 25-30 мин. По результатам опыта был получен алюминий-циркониевый сплав, содержащий, мас. %: 54,4 Zr, 4,5 Ti и 0,12 кислорода, 0,7 азота. Извлечение в сплав Zr составило 94,8% и 95,6 Ti.

Пример 2 (второй вариант осуществления способа). Шихту массой 100-150 г, состоящую из диоксида циркония, порошка алюминия (крупность менее 0,1 мм), оксида кальция (CaO) и фторида кальция (CaF_2), смешивали и постепенно загружали в корундовый тигель, установленный в лабораторной печи сопротивления, и расплавляли при температурах 1400-1800°C. Соотношение, мас. %, ZrO_2 :Al:CaO: CaF_2 варьировались в пределах 1:(0,35-1,45):(0,15-0,65):(0,05-0,25). После проплавления шихты расплав

выдерживали 10-20 минут при температурах 1400-1800°C и затем вместе с тиглем извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Общая продолжительность процесса не превышала 30 мин.

Результаты опытов по получению алюминий-циркониевого сплава приведены в таблице. При отношении алюминия к количеству диоксида циркония в шихте менее 0,4 не достигается степень извлечения в алюминий-циркониевый сплав циркония более 70% и увеличивается содержание кислорода в сплаве более 1%. Осуществление процесса с отношением алюминия к количеству диоксида циркония в шихте более 1,4 не способствует увеличению степени извлечения в алюминий-циркониевый сплав циркония и приводит к уменьшению содержания в сплаве циркония менее 30%.

Данные таблицы свидетельствуют, что проведение алюминотермической плавки с получением алюминий-циркониевого сплава, содержащего более 30% Zr, в контролируемых температурных условиях при 1450-1750°C и соотношении по массе $ZrO_2:Al:CaO:CaF_2$ в пределах 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2) обеспечивает (при сопоставимой с прототипом интенсивности процесса) повышение степени извлечения циркония в целевые продукты - алюминий-циркониевые сплавы (в сравнении с прототипом в 1,5-2,2 раза), повышение качества этих сплавов и получение вторичного оксидного полупродукта - алюмокальциевого шлака, пригодного для последующего производства высококачественного цемента. Содержание кислорода в алюминий-циркониевых сплавах заметно ниже, чем по способу-прототипу. При этом обеспечивается также низкое содержание в сплавах -Al-Zr азота, что важно для качества сплава, так в этом случае практически исключается образование нитридных включений. В указанных условиях извлечение в алюминий-циркониевый сплав Zr составило 91,2-95,1%. Содержание кислорода в сплавах равнялось 0,1-0,7%, а азота - 0,06-0,09%.

Пример 3 (третий вариант осуществления способа). Шихту (1 кг), состоящую из оксидов циркония и молибдена, порошка сплава $AlMg_6$ крупностью менее 0,1 мм, гранул кальция крупностью 0,1-0,2 мм, оксида кальция (CaO) и фторида кальция (CaF_2), смешивали в соотношении $(ZrO_2+10\% MoO_3):AlMg_6:(Ca+CaO):CaF_2$ 1:0,7:(0,2+0,2):0,15 и постепенно загружали в корундовый тигель, установленный в индукционной электропечи, и, расплавляли в течение 30-40 минут. Температура шлаковой ванны составляла 1550-1650°C. По окончании плавления шихты расплав выдерживали в течение 15-20 минут, затем сливали в изложницу, охлаждали и проводили разделение продуктов плавки. Общая продолжительность процесса плавки не превышала 40 мин. В результате получили сплав, содержащий, %: 52,1% Zr, 7,8% Mo и 0,2% кислорода, 0,08% азота. Извлечение в сплав Zr и Mo составило 95,8 и 96,7%, соответственно.

Пример 4 (второй вариант осуществления изобретения). Смесь, состоящую из цирконийсодержащего шлака от производства ферроалюминоциркония (3 кг), состава, %: 21,5 ZrO_2 , 0,1 FeO, 57,0 Al_2O_3 , 15,5 CaO, 4,0 MgO (крупность менее 2 мм), оксида кальция, плавикового шпата и алюминиевой крупки (0,1-3,0 мм) - расплавляли в двухэлектродной электропечи с магнезитовой футеровкой в течение 30-40 минут. Температура шлаковой ванны составляла 1500-1600°C. Соотношение в шихте $ZrO_2:Al:CaO:CaF_2$ в шлаке равнялось 1:1,2:0,5:0,2. По окончании плавления шихты расплав выдерживали в течение 15-20 минут, затем сливали в изложницу, охлаждали и проводили разделение продуктов плавки. Общая продолжительность процесса плавки не превышала 60 мин. В результате получили сплав, содержащий, %: 39-40% Zr и 0,1-0,3% кислорода, 0,06-0,12% азота. Извлечение в сплав Zr составило 93,2-96,8%.

Таким образом, заявляемая группа изобретений обеспечивает повышение качества

получаемого алюминий-циркониевого сплава при высокой степени извлечения циркония из оксидных материалов и улучшение разделения сплава и шлака за счет образования легкоплавкой подвижной шлаковой системы.

Таблица					Показатели плавок в печи сопротивления						
Тем- пера- тура, °C	Состав шихты, мас.%				ZrO ₂ :Al:CaO:CaF ₂	Разделение металла и шлака	Содержание циркония, кислорода и азота в алюминий-циркониевом спла- ве, мас.%			Извлечение Zr в сплав, %	
	ZrO ₂	Al	CaO	CaF ₂			Zr	O	N		
Прототип											
1190	27.5	5.5	20.0	5.0	1:0.20:0.74:0.18	Не очень хорошее	35.2	1.9	1.5	55.5	
Предлагаемый способ											
1800	49.7	19.9	22.9	7.5	1:0.40:0.46:0.15	Хорошее	71.5	2.1	0.20	68.1	
1750	51.0	17.8	23.5	7.7	1:0.35:0.46:0.15	Не очень хорошее	68.4	2.0	0.25	67.2	
1750	62.5	25.0	9.4	3.1	1:0.40:0.15:0.05	Плохое	69.5	1.8	0.18	68.4	
1750	60.6	24.2	10.9	4.3	1:0.40:0.18:0.07	Хорошее	78.5	0.7	0.08	93.8	
1700	41.0	34.0	18.9	6.1	1:0.83:0.46:0.15	Хорошее	55.5	0.1	0.06	95.1	
1450	31.3	43.7	18.7	6.3	1:1.40:0.60:0.20	Хорошее	34.5	0.2	0.09	91.2	
1450	30.8	44.6	18.5	6.1	1:1.45:0.60:0.20	Не очень хорошее	27.2	0.3	0.12	74.5	
1450	30.3	42.4	19.7	7.6	1:1.40:0.65:0.25	Плохое	28.5	1.2	0.15	67.4	
1400	34.4	44.7	15.8	5.1	1:1.30:0.46:0.15	Плохое	27.6	1.5	0.23	58.6	

Формула изобретения

1. Способ получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала, включающий подготовку шихты путем дозирования и смешивания содержащего диоксид циркония оксидного материала, алюминия и флюсующей добавки, восстановительную плавку шихты и отделение сплава от шлака, отличающийся тем, что в качестве флюсующей добавки используют смесь щелочноземельных металлов и их фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C.

2. Способ получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала, включающий подготовку шихты путем дозирования и смешивания содержащего диоксид циркония оксидного материала, алюминия и флюсующей добавки, восстановительную плавку шихты и отделение сплава от шлака, отличающийся тем, что в качестве флюсующей добавки используют смесь оксидов щелочноземельных металлов и их фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C.

3. Способ получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала, включающий подготовку шихты путем дозирования и смешивания содержащего диоксид циркония оксидного материала, алюминия и флюсующей добавки, восстановительную плавку шихты и отделение сплава от шлака, отличающийся тем, что в качестве флюсующей добавки используют смесь щелочноземельных металлов, их оксидов и фторидов, при этом шихту готовят с обеспечением в ней диоксида циркония, алюминия, суммарно щелочноземельного металла, оксида щелочноземельного металла и фторида щелочноземельного металла в следующем соотношении по массе 1:(0,4-1,4):(0,18-0,6):(0,07-0,2), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C.